

Preparation of Polyacrylonitrile/Iron Oxide Nanofiber Adsorbent Modified with 2-Amino-3-Methyl-1-Hexanethiol for the Adsorption of Th^{4+} Ion

B. Rouhi Broujeni¹, A. Nilchi², A. H. Hassani³, R. Saberi⁴

1. PhD Student of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof., Faculty Member of Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran
3. Prof. of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) ahh1346@gmail.com
4. Assist. Prof., Faculty Member of Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

(Received Feb. 10, 2018 Accepted Aug. 14, 2018)

To cite this article :

Rouhi Broujeni, B., Nilchi, A., Hassani, A. H., Saberi, R., 2019, "Preparation of polyacrylonitrile/iron oxide nanofiber adsorbent modified with 2-Amino-3-methyl-1-hexanethiol for the adsorption of Th^{4+} ion." Journal of Water and Wastewater, 30(4), 78-93. Doi: 10.22093/wwj.2018.118619.2625. (In Persian)

Abstract

In this study, novel polyacrylonitrile/iron nano oxide (PAN/Fe-O_{NPs}) nanofiber adsorbent modified with 2-Amino-3-methyl-1-hexanethiol (AMH) was synthesized by combination of hydrothermal and electrospinning method and evaluated as an adsorbent for removing thorium (IV) (Th^{4+}) ion from aqueous solution. The PAN/Fe-O_{NPs}/AMH was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infra-Red (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and Brunauer–Emmett–Teller (BET). Response Surface Methodology (RSM) was utilized in the optimization of Th^{4+} adsorption for parameters such as pH, the initial metal ion concentration (Th^{4+} concentration) and contact time. For this purpose, the central composite design (CCD) with a predictive quadratic model was applied with 8 cubic points, 6 pivot points and 6 replicates at the center. The statistical measures (i.e., Analysis of variance (ANOVA), R^2 , the lack of fit test and the P value) specify that the developed model is proper. The results of optimization showed that the adsorption percentage of PAN/Fe-O_{NPs}/AMH for Th^{4+} under optimal conditions (pH=5.7, initial concentration 232 mgL⁻¹ and contact time=67.8 min) was 98% at 25°C. In addition, the adsorption kinetics was well defined by the pseudo second-order equation, while the Langmuir model better fit the adsorption isotherms. The adsorption capacity of PAN/Fe-O_{NPs}/AMH was 472 mg Th^{4+} g⁻¹ composite. The loaded Th^{4+} can be easily regenerated with HNO₃/HCl and the PAN/Fe-O_{NPs}/AMH could be used repeatedly without any significant reduction in its adsorption capacity. Adsorbent recovery by using 0.4M HNO₃/0.2M HCl solution for adsorbent reuse indicated that the PAN/Fe-O_{NPs}/AMH adsorption capacity for Th^{4+} was decreased by about 7.5%.

Keywords: Adsorption, Th^{4+} , 2-Amino-3-methyl-1-hexanethiol, PAN/Fe-O_{NPs} Nanofiber, Hydrothermal, Electrospinning.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۴، صفحه: ۷۸-۹۳

بررسی قابلیت جذب کامپوزیت نانوالیاف پلی اکریلونیتریل-آکسید آهن عامل دار شده با ۲-آمینو-۳-متیل-۱-هگزانتییل در حذف یون توریم

بابک روحی بروجنی^۱، عبدالرضا نیلچی^۲، امیرحسام حسنی^۳، رضا صابری^۴

۱- دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- استاد و عضو هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای، تهران، ایران

۳- استاد و عضو هیئت علمی گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) hh1346@gmail.com

۴- دانشیار و عضو هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای، تهران، ایران

پذیرش ۹۷/۵/۲۳

(دریافت ۹۶/۱۱/۲۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

روحی بروجنی، ب.، نیلچی، ع.، حسنی، ا.ح.، صابری، ر.، ۱۳۹۸، "بررسی قابلیت جذب کامپوزیت نانوالیاف پلی اکریلونیتریل-آکسید آهن عامل دار شده با

۲-آمینو-۳-متیل-۱-هگزانتییل در حذف یون توریم" مجله آب و فاضلاب، ۳۰ (۴)، ۷۸-۹۳. Doi: 10.22093/wwj.2018.118619.2625

چکیده

در این پژوهش به بررسی قابلیت جذب کامپوزیت نانوالیاف پلی اکریلونیتریل- نانو ذرات آکسید آهن (PAN/Fe-ONPs) عامل دار شده با ۲-آمینو-۳-متیل-۱-هگزانتییل (AMH) در حذف یون توریم (Th^{4+}) از محلول‌های آبی به صورت ناپیوسته پرداخته شد. جاذب PAN/Fe-ONPs/AMH با ترکیب دو روش هیدروترمال و الکتروریسی سنتز شد و ساختار و مورفولوژی آن توسط آنالیزهای XRD، SEM، BET و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. اثر سه متغیر مستقل شامل pH محلول، غلظت اولیه محلول یون‌های توریم و زمان تماس با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر پایه طرح مرکب مرکزی (CCD) با ۸ نقطه مکعبی، ۶ نقطه محوری و ۶ نقطه تکرار مورد ارزیابی قرار گرفت. شاخص‌های برازندگی آماری (به عنوان مثال، جدول ANOVA، ضریب تعیین، آزمون عدم برازش و مقادیر P) نشان داد که مدل تبیینی از مقبولیت لازم برخوردار است. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که درصد جذب توریم (IV) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تحت شرایط بهینه (pH برابر با ۵/۷، غلظت اولیه ۲۳/۲ میلی گرم در لیتر محلول توریم و زمان تماس ۶۷/۸ دقیقه) برابر با ۹۸/۰۱ درصد است. نتایج مدل‌سازی نشان داد که داده‌های تجربی سینتیک جذب توریم، به وسیله مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهتر برازش می‌شوند و همچنین همدمای لانگمیر داده‌های تجربی تعادلی جذب را به خوبی توصیف می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب PAN/Fe-ONPs/AMH برای توریم ۴۷۲ میلی گرم در گرم تخمین زده شد. یون توریم جذب شده به راحتی با استفاده از ترکیب محلول نیتریک و کلریک اسید بازیابی شد و جاذب PAN/Fe-ONPs/AMH بدون کاهش قابل توجه در ظرفیت جذب مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. بازیابی با استفاده از ترکیب محلول نیتریک و کلریک اسید با نسبت به ترتیب ۰/۴ و ۰/۲ مولار نشان داد که بعد از ۵ مرحله جذب-واحد، ظرفیت جذب PAN/Fe-ONPs/AMH حدود ۷/۵ درصد کاهش می‌یابد. مطابق نتایج، جاذب PAN/Fe-ONPs/AMH از قابلیت بالایی در جذب و اجذب یون توریم برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: جذب، توریم، ۲-آمینو-۳-متیل-۱-هگزانتییل، نانوالیاف PAN/Fe-ONPs، هیدروترمال، الکتروریسی

۱- مقدمه

روش‌های بیان شده، فرایند جذب توسط جاذب‌های نانو از پرکاربردترین روش‌های حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی است زیرا این روش دارای خصوصیتی مانند بازدهی بالا، هزینه کم، قابلیت احیای آسان و عدم تولید لجن می‌باشد (Rahmati et al., 2012).

یکی از جاذب‌های آلی مناسب در فرایند جذب یون‌های فلزی، جاذب پلی اکریلونیتریل^۲ (PAN) است. PAN پلیمری آلی نیمه بلوری با فرمول خطی $(C_3H_3N)_n$ است که از ترکیب منومرها^۳ با اکریلونیتریل به عنوان مولفه اصلی، حاصل می‌شود (Zhou and Gong, 2008). PAN به دلیل دارا بودن خصوصیتی مانند مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، نقطه ذوب بالا، تمایل زیاد برای جذب یون‌های غیر معدنی و استحکام شیمیایی دارای قابلیت زیادی نسبت به دیگر پلیمرهای زیستی در جذب یون‌های فلزی است (Jiang et al., 1987, Zhang et al., 2014). با این حال، جاذب‌های پلیمری نقاط ضعفی همچون نرمی زیاد، تمایل به متراکم شدن، محدودیت‌های هیدرودینامیکی در ستون‌های جذب و غیره دارند (Mohan and Pittman Jr, 2006, Saifuddin and Kumaran, 2005). لذا در پژوهش‌های سال‌های اخیر، تمایل به اصلاح و ترکیب PAN با سایر جاذب‌ها در راستای ارتقای میزان جذب و بهبود نقاط ضعف به چشم می‌خورد (Kampalanonwat and Supaphol, 2010, Nilchi et al., 2012, Saeed et al., 2008).

پژوهش‌های متعددی در مورد جذب یون‌های رادیواکتیو توسط PAN و کامپوزیت‌های آن وجود دارد، اما تنها چند مقاله در مورد استفاده از کامپوزیت نانو الیاف PAN عامل‌دار شده در دسترس است. به‌طور مثال نانو الیاف کامپوزیت PAN-TiO₂ عامل‌دار شده با آمینو پروپیل تری میتوکسی سیلان^۴ برای جذب یون توریم به‌کار رفته است (Mokhtari and Keshtkar, 2016b). در پژوهشی مشابه، دستباز و کشتکار به بررسی جذب یون‌های توریم و اورانیوم توسط نانوالیاف کامپوزیتی پرداخته‌اند (Dastbaz and Keshtkar, 2014a).

در این پژوهش، در ابتدا نانوذرات اکسید آهن (Fe-ONPs) توسط روش هیدروترمال سنتز و سپس نانوالیاف کامپوزیتی

حضور یون‌های پرتوزا در پساب‌های صنعتی و ورود آنها به محیط زیست از دغدغه‌های حال حاضر مهندسی محیط زیست است و لذا توجه پژوهشگران بسیاری را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است (Humelnicu et al., 2004). ماندگاری بالا و سمیت بسیار زیاد این عناصر حتی در غلظت‌های بسیار کم برای سلامت انسان و محیط زیست مضر و خطرناک است (Ilaiyaraja et al., 2013). یکی از عمده‌ترین یون‌های پرتوزا که به‌عنوان سوخت هسته‌ای بسیار پرکاربرد بوده و در پساب‌های ناشی از تولید سوخت هسته‌ای وجود دارد، توریم^۱ (IV) است که می‌تواند با تبدیل به اورانیوم-۲۳۳ (U²³³) به‌عنوان سوخت هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد (Nilchi et al., 2013, Jain et al., 2006). منابع اصلی توریم خاک، سنگ، شن و ماسه و آب می‌باشد (Prasada Rao et al., 2006) و با توجه به فراوانی این یون نسبت به اورانیوم، توجه بسیاری را به‌عنوان سوخت هسته‌ای به خود جلب کرده است (Vijayan et al., 2016).

در چرخه استفاده از توریم به‌عنوان سوخت اولیه، ماده اولیه کمتری مصرف و به‌طبع آن پسماند کمتری تولید می‌شود (Prasada Rao et al., 2006). علاوه بر این، دیگر ترکیبات و آلیاژهای توریم نیز استفاده‌های فراوانی دارند که به‌عنوان مثال می‌توان به مصرف اکسید توریم در ساخت لنزهای با کیفیت بالا و یا ساخت سرامیک در دمای بالا اشاره کرد (Höllriegl et al., 2007). لذا با در نظر گرفتن کاربرد فراوان توریم در صنعت، پایداری بلند مدت در محیط و پتانسیل آسیب به سلامت انسان‌ها و محیط زیست، حذف و بازیابی این یون از پساب‌ها یک امر ضروری است (Aydin and Soylak, 2007).

تاکنون روش‌های متعددی برای بازیابی توریم از پساب حاوی این یون به‌کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به استخراج با حلال، رسوب شیمیایی، تبادل یونی، تبخیر، جذب زیستی و جذب توسط انواع جاذب‌ها اشاره کرد (Dietz et al., 2001, Guo et al., 2005, Jung et al., 2008, Kuhu, 1972, Liu et al., 2013, Nazari et al., 2004). بسیاری از این روش‌ها از نقطه نظرهایی همچون بعد اقتصادی، بهداشتی و میزان تولید مواد زائد خطرناک قابل نقد هستند. در میان

¹Thorium (IV)²Polyacrylonitrile³Monomer⁴Amino-propyl-trimethoxysilane

مدل متراهم^۴ ۷۴۴ برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش بهره گرفته شد. غلظت محلول توریم در قبل و بعد از هر آزمایش جذب، به وسیله طیف‌سنج نشر نوری - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی - ۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد. تمام اطلاعات به‌دست آمده در آزمایشگاه حاصل میانگین آزمایش‌ها تکراری بودند و میانگین خطای نسبی کمتر از ۵ درصد بود.

۲-۲ روش سنتز Fe-ONPs

برای سنتز Fe-ONPs مقدار ۴ میلی مول کلرید آهن ۶ آب به (FeCl₃.6H₂O) با ۲ میلی مول تری سدیم سیترات دی هیدرات (C₆H₅Na₃O₇) در ۶ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس مخلوط شد و با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه بهم زده شد. سپس مقدار ۰/۴۳ میلی مول هیدرازین هیدرات (N₂H₄) افزوده شد و محلول به مدت ۱۵ دقیقه بهم زده شد. محلول حاصل در راکتور هیدروترمال ریخته شد و به مدت ۵ ساعت در اتوکلاو با دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. نانوذرات قرمز رنگ به‌دست آمده، چندین بار با آب مقطر شسته شدند و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند (Broujeni et al., 2018).

۳-۲ ساخت نانوالیاف کامپوزیت PAN/Fe-ONPs

برای تهیه جاذب از PAN با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰ و تهیه شده از Aldrich (Poole, UK) استفاده شد. برای نانوالیاف کامپوزیت PAN/Fe-ONPs، ۰/۰۸ گرم از نانو ذره Fe-ONPs به ۱/۶۷ گرم PAN اضافه و سپس با افزودن محلول دی متیل سولفوکسید^۵ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. محلول حاصل با استفاده از روش الکترورسی به نانوالیاف کامپوزیت تبدیل شد. ولتاژ، سرعت درام، فاصله بین درام و سوزن و نرخ پلیمر ورودی به ترتیب ۲۱ کیلو ولت، ۵۰۰ دور در دقیقه، ۸۰ میلی متر و ۲/۵ میلی لیتر بر ساعت بود (Mokhtari and Keshtkar, 2016b).

۴-۲ عامل دار کردن جاذب

با هدف افزایش ظرفیت جذب، جاذب با ۲-آمینو-۳-متیل-۱-

عامل دار شده PAN/Fe-ONPs /AMH توسط روش الکترورسی ساخته شدند. ساختار این جاذب توسط آزمایش‌های FT-IR، SEM، EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت و قابلیت جذب Th⁴⁺ در شرایط مختلف آزمایشگاهی با استفاده از روش RSM بر اساس طرح مرکب مرکزی ارزیابی شد. همچنین داده‌های تعادلی جذب Th⁴⁺، با همدمای فروندلیچ^۱ و لانگمیر^۲ مدل‌سازی و داده‌های سینتیکی جذب Th⁴⁺ با مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم مدل‌سازی و مدل‌های به‌دست آمده مقایسه شدند.

در آخر، بازیابی و استفاده مجدد از جاذب نیز در ۵ چرخه جذب - و جذب متوالی مطالعه شد. تمامی آزمایش‌ها و تحلیل‌ها در پژوهشگاه علوم و فنون هسته سازمان اتمی ایران انجام گرفته شد.

۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- مواد و دستگاه‌های استفاده شده

تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت مرک^۳ بودند. محلول حاوی توریم با استفاده از مقدار مناسب Th(NO₃)₄.5H₂O در آب عاری از یون تهیه شد و نمونه‌های مورد بررسی از آن با رقیق‌سازی‌های مختلف تهیه شدند. برای تنظیم pH محلول از محلول‌های اسید نیتریک (99.9%) و هیدروکسید سدیم (99.9%) استفاده شد. برای سنتز نانوذرات Fe-ONPs از راکتور هیدروترمال به حجم ۱۰۰ میلی لیتر و اتوکلاو ساخته شده از فولاد ضد زنگ L316 استفاده شد. برای تعیین ساختار جاذب، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده، با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل PW1800 با خط طیفی تابش تک رنگ ka مس (λ=1.54056 Å) ثبت شد.

ریخت‌شناسی سطح جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی مدل کمبریج Cambridge S-360 و اشعه ایکس پراکنده انرژی (EDX, Oxford INCA, U.S.A) به انجام رسید. اندازه و مساحت سطح ویژه جاذب، با استفاده از تخلخل سنج کوانتوکروم مدل Nova Win2 تعیین شد. گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب به وسیله دستگاه طیف‌نمای تبدیل فوریه زیر قرمز (Vector22 Bruker Company, USA) بررسی شد. از pH متر

¹ Freundlich

² Langmuir

³ Merck

⁴ Metrohm

⁵ Dimethyl sulfoxide



$$\text{Ads\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

۲-۶- طراحی آزمایش

روش سطح پاسخ، مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که در بهینه‌سازی فرایندهایی به کار می‌رود که در آن‌ها پاسخ مورد نظر به وسیله تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. شمای گرافیکی مدل ریاضی سبب تعریف واژه روش سطح پاسخ شده است. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل عامل‌ها، قابل برآورد هستند (Bezerra et al., 2008).

در این پژوهش برای طراحی آزمایش‌ها از طراحی کامپوزیت مرکزی (CCD) شامل 2^k نقطه فاکتوریل ($k =$ متغیر فرایند مستقل)، نقطه محوری ($\alpha = 1.68$) و ۶ تکرار در نقطه مرکزی و مجموعاً ۲۰ آزمایش برای ارائه برآورد واریانس خطای آزمایشی، استفاده شد (Douglas, 2009). در این پژوهش، اثر متغیرهای مستقل pH، غلظت اولیه محلول یون Th^{4+} و میزان زمان تماس مورد ارزیابی قرار گرفت. جدول ۱ متغیرهای مستقل فرایند، نحوه نام‌گذاری و مقادیر آن‌ها را نشان می‌دهد. مدل مورد استفاده در این پژوهش، مدل مرتبه دوم بود (معادله ۳)

$$y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (3)$$

که در آن

y پاسخ پیش‌بینی شده (درصد جذب)، β_0 ضریب ثابت، β_i اثرهای خطی، β_{ij} اثرهای مربعی و β_{ij} اثرهای متقابل را نشان می‌دهند. از (نسخه 8.0.7.1) نرم‌افزار آماری Design Expert برای تجزیه و تحلیل اطلاعات و رسم نمودارهای مربوط به روش سطح پاسخ استفاده شد.

در نهایت صحت‌سنجی و بررسی معادله تبیین شده برای پاسخ (y) با استفاده از ضریب تعیین R^2 و R^2_{adj} مطابق با معادلات ۴ و ۵ مورد بررسی قرار گرفت

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{residual}}{SS_{model} + SS_{residual}} \quad (4)$$

هگزانتیل‌یل عامل‌دار شد. برای این منظور مقادیر وزنی مختلف (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵) AMH (بر حسب PAN) در ۲۰ میلی‌لیتر محلول دی‌متیل سولفوکسید در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حل و به مدت ۱۲ ساعت مخلوط شد. محلول حاصل به ۵ درصد وزنی از محلول PAN/Fe-O_{NPS} اضافه و برای ۲ ساعت مخلوط شد. سپس نانوالیاف کامپوزیتی PAN/Fe-O_{NPS}/AMH با دستگاه الکترورسی سنتز شدند. شکل ۱ واکنش دی‌متیل سولفوکسید را با گروه ۲-آمینو ۳-متیل-۱-هگزانتیل‌یل و PAN را نشان می‌دهد.

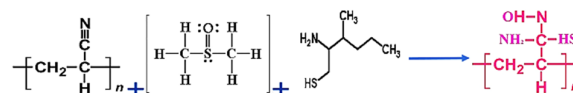


Fig. 1. Reaction of dimethyl sulfoxide with AMH functional and PAN nitrile group

شکل ۱- واکنش دی‌متیل سولفوکسید با گروه ۲-آمینو ۳-متیل-۱-هگزانتیل‌یل و PAN

۲-۵- آزمایش‌های جذب

مقدار مورد نیاز نمک توریم در طرف‌های پلی‌پروپیلنی با چگالی بالا به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر پس از تنظیم pH اضافه شد. سپس PAN/Fe-O_{NPS}/AMH به میزان مورد نظر به این محلول اضافه شد. نمونه‌ها در شیکر با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شد و دماهای مورد نظر تنظیم شد. پس از گذشت فواصل مختلف، محلول‌ها فیلتر شدند و سپس غلظت Th^{4+} توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شد و نهایتاً مقادیر توریم جذب شده در حالت تعادل از معادله ۱ محاسبه شد

$$q_{e,t} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

که در آن

$q_{e,t}$ غلظت Th^{4+} جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه Th^{4+} بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت Th^{4+} در لحظه تعادل در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است. درصد جذب Th^{4+} نیز از معادله ۲ محاسبه شد

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطح‌های آن‌ها برای طرح مرکب مرکزی

Table 1. Experimental factor levels for independent variables

| Variables | Factor | Mean values of coded levels | | |
|---------------------------------------|--------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| | | Low level (-1) | Meam level (0) | High level (+1) |
| pH | A | 3.2 | 5.0 | 6.8 |
| Th ⁴⁺ concentration (mg/L) | B | 23.1 | 55 | 86.8 |
| Contact time (min) | C | 32.1 | 50.0 | 67.8 |

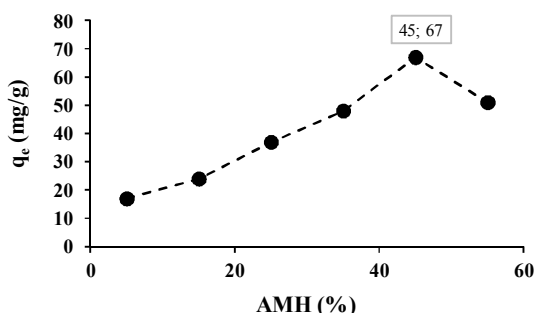


Fig. 2. Effect of AMH weight percentage in PAN/Fe-O_{NPs}/AMH nanofiber adsorbent on the adsorption of Th⁴⁺ ion

شکل ۲- تأثیر درصد وزنی AMH در جذب یون Th⁴⁺ توسط PAN/Fe-O_{NPs}

۰/۱۵ ثانیه انجام شد. بررسی جاذب PAN/Fe-O_{NPs}/AMH با روش XRD نشان داد که این مبادله کننده دارای ساختار کریستالی است (شکل ۳). مقایسه نتایج به دست آمده برای نمونه سنتز شده و نمونه استاندارد، نشان داد که این ترکیب نانو ذرات اکسید آهن است که با پلی اکریلونیتریل کامپوزیت شده است. همچنین شکل ۳ نشان دهنده دو پیک در نقاط 2θ برابر با ۱۷/۴ و ۲۹/۳ است که نقطه مشترک تمامی پلی اکریلونیتریل‌ها می‌باشند (Lee et al., 2012). با توجه به شکل ۳ مشخص شد که افزودن پلی اکریلونیتریل در ساختار کریستالی جاذب هیچ نوع تغییری ایجاد نکرده و طیف‌های (B) و (C) دارای پیک‌های یکسانی هستند.

مساحت سطح ویژه جاذب با استفاده از جذب-واجذب نیتروژن (BET)، برابر ۴۳/۱۷ مترمربع بر گرم تعیین شد. مشخصات نانوذرات Fe-O_{NPs}، نانوالیاف PAN و PAN/Fe-O_{NPs}/AMH توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفتند (شکل‌های ۴ و ۵). مطابق شکل ۴، نانوذرات Fe-O_{NPs} کروی شکل و قطر آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. مطابق

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-p} (1-R^2) \quad (5)$$

که در آن

SS بیانگر مجموع مربعات، n تعداد آزمایش‌ها و p تعداد پیش‌بینی کننده‌ها در مدل می‌باشند (Trinh and Kang, 2010). از مدل تبیین شده برای پیش‌بینی مقدار بهینه متغیرهایی که منجر به حداکثر درصد حذف می‌شود، استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر AMH بر میزان جذب

به منظور بررسی تأثیر AMH بر میزان جذب یون Th⁴⁺، PAN/Fe-O_{NPs} با گروه آمینی در محدوده ۵ تا ۵۵ درصد وزنی AMH بر حسب وزن PAN عامل‌دار شد. میزان جذب Th⁴⁺ در pH برابر با ۰/۷ غلظت اولیه یون ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب معادل ۰/۲ گرم و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب یون Th⁴⁺ با افزایش مقدار AMH تا ۴۵ درصد وزنی، افزایش می‌یابد و به مقدار ۶۷ میلی‌گرم بر گرم توریم می‌رسد. این افزایش ناشی از میل زیاد گروه‌های آمین به واکنش با یون Th⁴⁺ است. افزایش بیشتر در مقدار AMH موجب کاهش ظرفیت جذب Th⁴⁺ می‌شود. این کاهش می‌تواند به دلیل کاهش سطح و حجم منافذ باشد، که باعث کاهش سایت‌های فعال PAN/Fe-O_{NPs} برای فرایند جذب می‌شود. بنابراین، کامپوزیت نانوالیاف 50% PAN/Fe-O_{NPs}/AMH برای آزمایش و تحلیل دیگر متغیرها انتخاب شدند.

۳-۲- ساختار جاذب

در این روش برای تعیین مشخصات جاذب از تابش مس استفاده و بررسی نمونه در محدوده 2θ بین ۵ تا ۹۰ درجه با سرعت اسکن

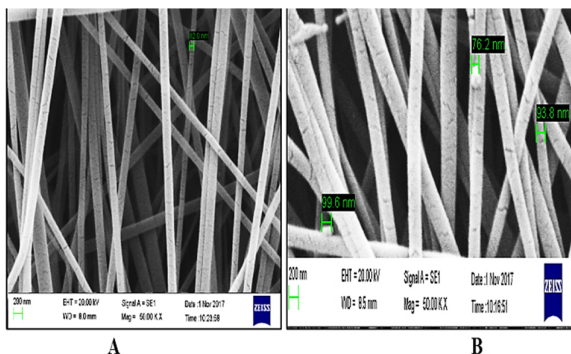


Fig. 5. SEM images of PAN (A) and PAN/Fe-O_{NPs}/AMH (B) nanofiber mat

شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری PAN (A) و PAN/Fe-O_{NPs}/AMH (B)

۲۳۶۳ cm^{-1} تا ۲۹۲۲ cm^{-1} بیانگر گروه عاملی CH_2 و CH_3 موجود در ساختار پلی اکریلونیتریل و پیک‌های مابین ۱۶۴۵cm^{-1} و ۱۰۷۶cm^{-1} مربوط به گروه عاملی CONH_2 می‌باشند. همچنین نمودار پیک‌های ظاهر شده مابین ۸۳۹cm^{-1} و ۵۲۳cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند CH است. در منحنی PAN/Fe-O_{NPs}/AMH ارتعاش باند در حدود ۱۵۴۵cm^{-1} ثابت

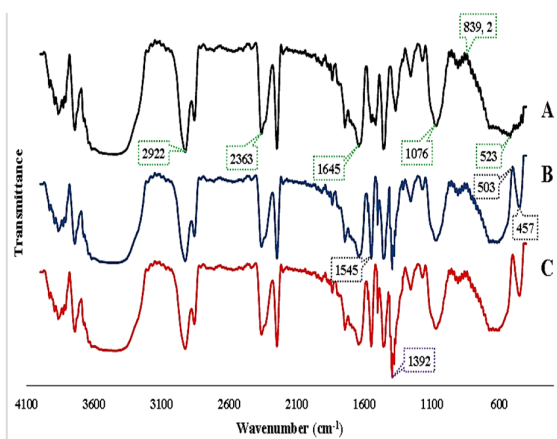


Fig. 6. FTIR spectra PAN (A), PAN/Fe-O_{NPs}/AMH (B) and PAN/Fe-O_{NPs}/AMH-Th⁴⁺ (C)

شکل ۶- نتایج طیف مادون قرمز PAN (A)، PAN/Fe-O_{NPs}/AMH (B) و PAN/Fe-O_{NPs}/AMH-Th⁴⁺ (C)

می‌کند که گروه عاملی آمین (N-H) به‌طور موفقیت آمیز به نانوالیاف پلی اکریلونیتریل اضافه شده است (Deng et al., 2003). همچنین پیک‌های ۵۰۳cm^{-1} و ۴۵۷cm^{-1} بیانگر باند موجود ناشی

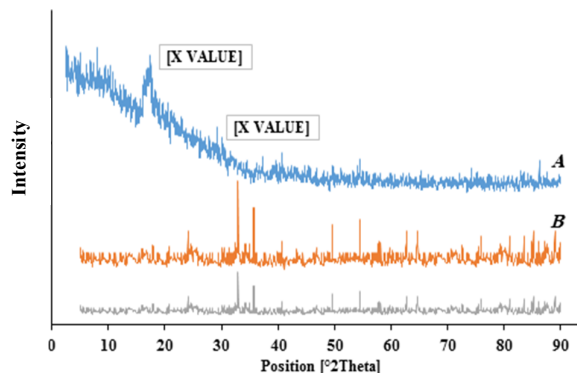


Fig. 3. XRD patterns of PAN (A), Fe-O_{NPs} (B) and PAN/Fe-O_{NPs}/AMH (C)

شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس (A) PAN، (B) نانوذرات Fe-O_{NPs} و (C) نانوکامپوزیت عامل‌دار شده PAN/Fe-O_{NPs}/AMH

شکل ۵- a، سطح نانوفیبرهای PAN صاف و قطر متوسط آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. شکل ۵- b، به وضوح ذرات Fe-O_{NPs} روی سطح نانوفیبرهای PAN را نشان می‌دهد. مورفولوژی نانوالیاف پس از پوشش با Fe-O_{NPs} و گروه عاملی AMH تقریباً بدون تغییر بود.

ساختار پلی اکریلونیتریل و PAN/Fe-O_{NPs}/AMH توسط آزمایش طیف‌سنجی مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). برای هر دو نمودار پیک‌های ظاهر شده مابین ۳۴۷۲cm^{-1} و ۲۹۸۴cm^{-1} بیانگر پیوندی ترکیبی از NH_2 ، هیدروکسیل و ارتعاش کشش گروه OH می‌باشد. پیک‌ها در ناحیه

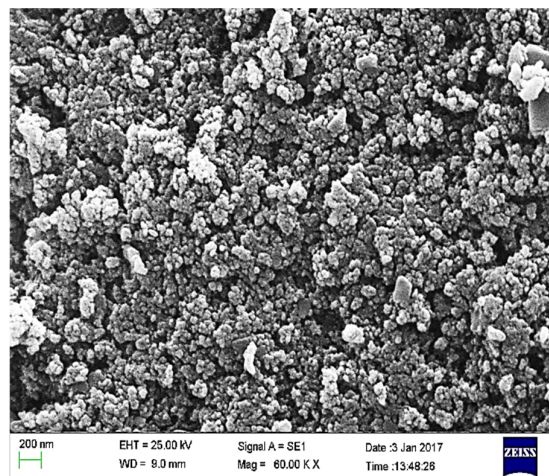


Fig. 4. Surface structural features of Fe-O_{NPs}
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو ذرات Fe-O_{NPs}

۳ نشان داده شده است. مدل رگرسیون درجه دو با استفاده از مقادیر کد شده، در معادله ۶ نشان داده شده است.

(۶)

$$\text{Ads}\% = 92.88 + (0.69 \times A) + (0.075 \times B) + (1.32 \times C) - (1.51 \times A \times B) + (0.055 \times A \times C) - (0.16 \times B \times C) - (3.69 \times A^2) + (2.27 \times B^2) + (1.28 \times C^2)$$

اعتبارسنجی مدل توسط آنالیز ANOVA مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۴). مقادیر کوچک احتمال ($\text{Prob.} > F$) برای اهمیت مدل را نشان می‌دهد. مقدار (p-value) برای بررسی عدم انطباق (۰/۶۲۹۰) نشان می‌دهد که عدم انطباق قابل توجه نیست؛ به این معنی که مدل به خوبی داده‌ها را توصیف می‌کند. علاوه بر این ضریب تعیین مدل ($R^2 = 0.9415$) به دست آمد.

رویه‌های سه بعدی سطح پاسخ و خطوط کنترل دو بعدی به منظور تعیین شرایط مطلوب فرایند جذب و در نظر گرفتن ارتباط بین پاسخ (ADS%) و مقادیر تجربی هر متغیر مورد بررسی قرار گرفت (شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰).

شکل‌های ۸-ا و ۹-ب به ترتیب اثر ترکیبی pH با زمان تماس و غلظت Th^{4+} را نشان می‌دهند. برای متغیر pH جذب حداکثر در محدوده ۴ تا ۶ با ثابت در نظر گرفتن دو متغیر دیگر رخ داده است. به حداکثر رسیدن جذب در این بازه ممکن است به دلیل تشکیل ترکیبات توریم با گروه‌های کربوکسیل و پایداری این ترکیب باشد (Langmuir and Herman, 1980). در pHهای اسیدی تر (بین ۲ تا ۴) هیدروکسونیم (H_3O^+) با یون‌های مثبت Th^{4+} برای

از نانو ذرات Fe-O-NPs می‌باشند. پس از جذب یون‌های Th^{4+} ، یک گروه جدید مشخص برای شناسایی این یون‌ها با گروه‌های هیدروکسیل و آمین در 1392 cm^{-1} قابل مشاهده می‌باشد (شکل C-۶).

PAN/ Fe-O-NPs /AMH توسط آنالیز EDX نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). نتایج حاصل از آنالیز در جدول ۲ ارائه شده است. مطابق نتایج حضور Fe-O-NPs بر سطح PAN مورد تایید است.

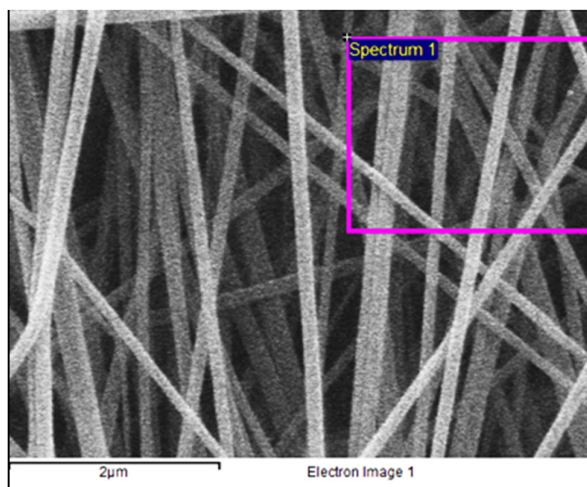


Fig. 7. EDX of the PAN/ Fe-O-NPs /AMH
شکل ۷- نتایج آنالیز EDX برای PAN/ Fe-O-NPs /AMH

۳-۳- مدل‌سازی و تحلیل آماری

به منظور محاسبه مدل و بررسی تمام ترکیبات ممکن از سطوح فاکتور، بیست آزمایش انجام شد. نتایج اولیه آزمایش‌ها در جدول

جدول ۲- عناصر نشان داده شده توسط آنالیز EDX

Table 2. EDX analysis results before and after of Th^{4+} adsorption

| Element | PAN/ Fe-O-NPs /AMH | | PAN/ Fe-O-NPs /AMH- Th^{4+} | |
|------------------|-----------------------------|---------|---|---------|
| | Weight % | Atomic% | Weight% | Atomic% |
| C | 39.51 | 56.56 | 42.13 | 56.81 |
| N | 8.08 | 9.92 | 8.02 | 8.46 |
| O | 20.28 | 10.31 | 16.72 | 10.15 |
| Fe | 32.12 | 23.21 | 29.02 | 24.27 |
| Th^{4+} | - | - | 4.11 | 0.31 |

جدول ۳- نتایج محاسبه شده برای جذب Th^{4+} برای جاذب PAN/Fe-O_{NPs}/AMH
Table 3. Calculated results for adsorption of Th^{4+} on PAN/Fe-O_{NPs}/AMH

| Experiment No. | pH | Th ⁴⁺ concentration (mg/L) | Contact time (min) | Ads (%) |
|----------------|-----|---------------------------------------|--------------------|---------|
| 1 | 5.0 | 55.0 | 50.0 | 94.5 |
| 2 | 5.0 | 55.0 | 50.0 | 91.3 |
| 3 | 6.8 | 81.8 | 67.8 | 93.1 |
| 4 | 5.0 | 55.0 | 50.0 | 94.8 |
| 5 | 6.8 | 81.8 | 32.2 | 88.8 |
| 6 | 5.0 | 55.0 | 50.0 | 92.7 |
| 7 | 3.2 | 81.8 | 67.8 | 93.1 |
| 8 | 3.2 | 28.2 | 67.8 | 92.8 |
| 9 | 6.8 | 28.2 | 32.2 | 93.0 |
| 10 | 5.0 | 55.0 | 50.0 | 91.2 |
| 11 | 3.2 | 28.2 | 32.2 | 88.1 |
| 12 | 5.0 | 55.0 | 80.0 | 98.6 |
| 13 | 8.0 | 55.0 | 50.0 | 84.5 |
| 14 | 3.2 | 81.8 | 32.2 | 92.4 |
| 15 | 5.0 | 10.0 | 50.0 | 97.0 |
| 16 | 2.0 | 55.0 | 50.0 | 80.7 |
| 17 | 6.8 | 28.2 | 67.8 | 94.5 |
| 18 | 5.0 | 55.0 | 50.0 | 92.7 |
| 19 | 5.0 | 100.0 | 50.0 | 98.1 |
| 20 | 5.0 | 55.0 | 20.0 | 94.6 |

جدول ۴- نتایج آنالیز ANOVA برای مدل ارائه شده

Table 4. ANOVA results for the response: Th^{4+} removal

| Source | Sum of square | df* | Mean square | F-value | P-value Prob. > F |
|-------------|---------------|-----|-------------|---------|-------------------|
| Model | 327.69 | 9 | 36.41 | 17.89 | 0.0001 |
| Residual | 20.35 | 10 | 2.04 | — | — |
| Lack of fit | 8.61 | 5 | 1.72 | 0.73 | 0.6290 |
| Pure error | 11.74 | 5 | 2.35 | — | — |
| Total | 348.04 | 19 | — | — | — |

$R^2 = 0.9415$, $R^2_{adj} = 0.8889$, $CV^{**} = 1.55\%$.

* = Degree of freedom.

** = Coefficient of variation

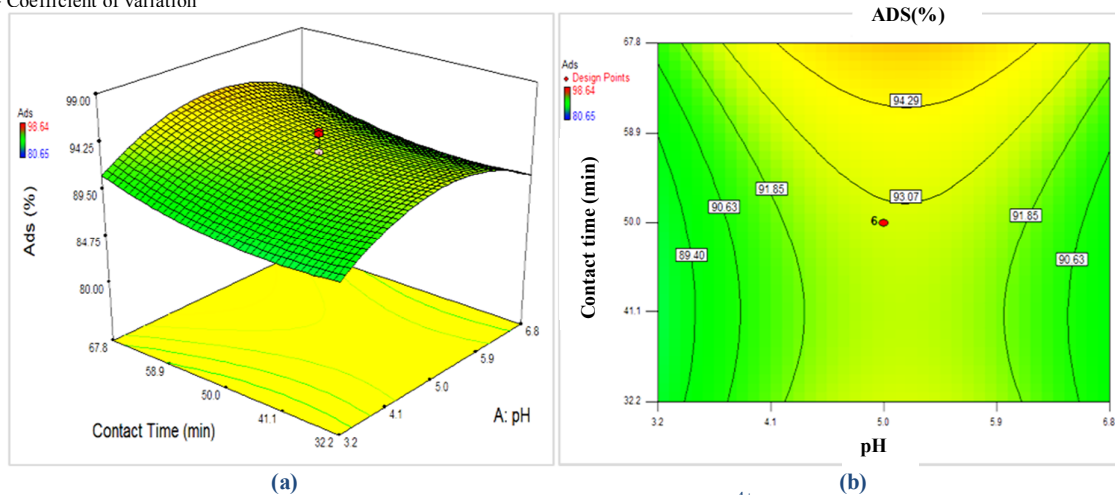


Fig. 8. (a) Surface, (b) contour plot for pH–contact time (Th^{4+} concentration=55 mg/L)

شکل ۸- رویه (a) و خطوط کنتور (b) متغیرهای pH-زمان تماس (غلظت یون Th^{4+} ثابت و برابر با ۵۵ میلی‌گرم در لیتر)

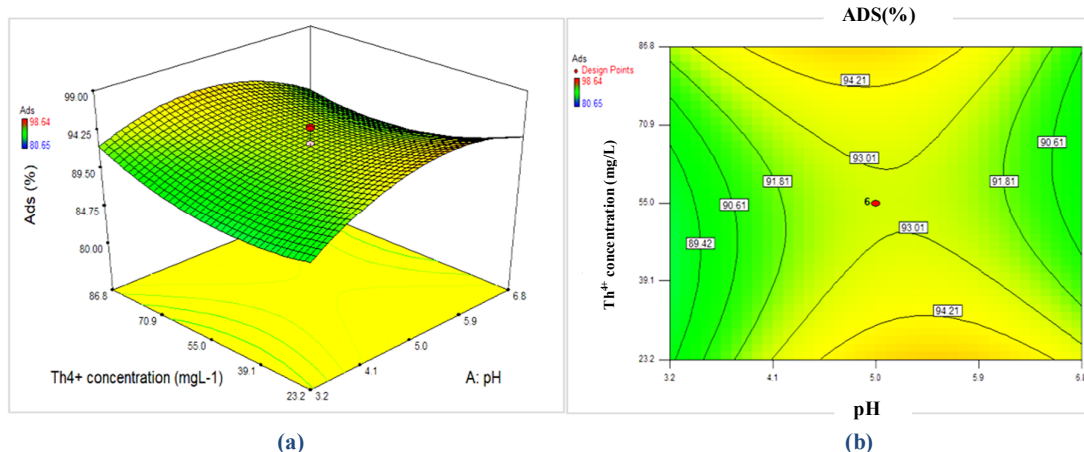


Fig. 9. (a) Surface, (b) contour plot for pH–Th⁴⁺ concentration (Contact time=50 min)
 شکل ۹- رویه (a) و خطوط کنتور (b) متغیرهای pH-غلظت یون Th⁴⁺ (زمان تماس ثابت و برابر با ۵۰ دقیقه)

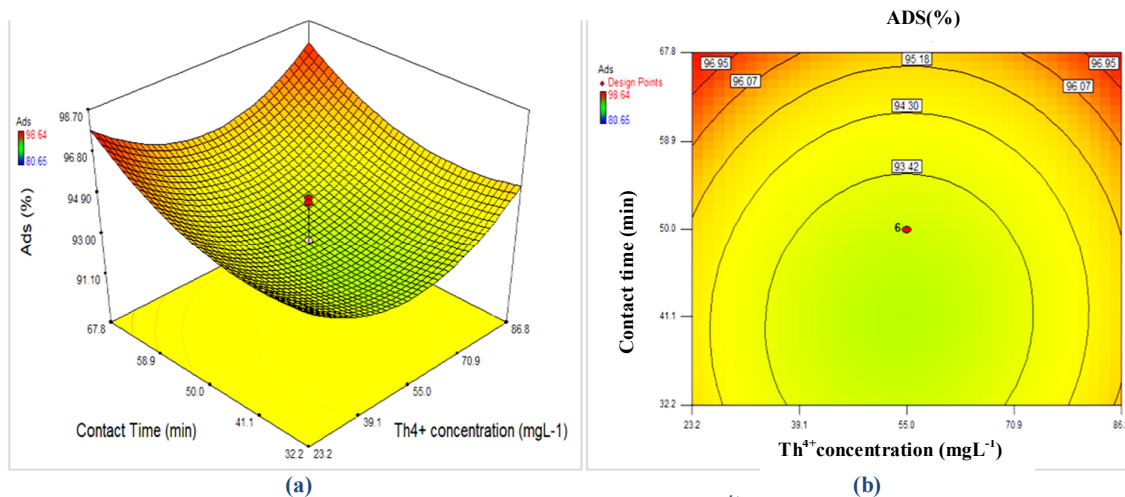


Fig. 10. (a) Surface, (b) contour plot for contact time–Th⁴⁺ concentration (pH=5)
 شکل ۱۰- رویه (a) و خطوط کنتور (b) متغیرهای زمان تماس-غلظت یون Th⁴⁺ (pH ثابت و برابر با ۵)

تماس کمتر از ۴۰ دقیقه باشد، حدود ۹۰ درصد جذب در غلظت و pH ثابت رخ می‌دهد. با افزایش زمان تماس، جذب یون Th⁴⁺ به علت حضور فضای مورد نیاز برای جذب به سرعت در عرض ۵۰ دقیقه و به آرامی در حدود ۷۰ دقیقه افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه تعداد مشخصی جایگاه‌های تبادل یونی و میزان معینی یون‌های قابل تبادل در واحد گرم هر جاذب وجود دارد، با گذشت زمان این جایگاه‌ها توسط یون‌های مبادله شونده اشباع شده و در زمان مشخصی جذب به حداکثر می‌رسد.

اثر مرتبه اول^۱ زمان تماس (p-value ≤ 0.05) و بیشتر از مقدار

سایت‌های جذب کننده رقابت می‌کنند و لذا جذب کمتری صورت می‌پذیرد (Savvin, 1961). شکل‌های a-۹ و a-۱۰ به ترتیب اثر ترکیبی غلظت Th⁴⁺ با pH و زمان تماس را نشان می‌دهند. مطابق شکل با افزایش غلظت اولیه از ۳۸ به ۸۴ میلی‌گرم در لیتر در pH و زمان تماس ثابت، میزان درصد جذب در حدود ۳ درصد کاهش می‌یابد. درحالی‌که درصد جذب جاذب با افزایش غلظت اولیه از ۴۰ به ۷۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش پیدا می‌کند. این امر عمدتاً به افزایش گرادیان غلظت در سیستم منجر می‌شود که پیامدهای آن منجر به افزایش کارایی جذب یون Th⁴⁺ می‌شود.

شکل‌های a-۸ و a-۱۰ به ترتیب اثر ترکیبی زمان تماس با غلظت یون Th⁴⁺ و pH را نشان می‌دهند که بر این اساس، موقعی که زمان

¹ First order effects

جدول ۵- مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و آزمایشگاهی در شرایط بهینه

Table 5. Comparison of predicted and observed values in optimum condition

| No. | pH | TH ⁴⁺ concentration (mg/L) | Contact time (min) | ADS (%) | |
|-----|-----|---------------------------------------|--------------------|-----------|----------|
| | | | | Predicted | Observed |
| 1 | 5.7 | 23.2 | 67.8 | 98.14 | 98.01 |
| 2 | 5.6 | 23.2 | 67.6 | 98.11 | 97.17 |
| 3 | 5.5 | 24.1 | 67.8 | 98.03 | 97.12 |
| 4 | 5.9 | 23.2 | 67.8 | 98.02 | 96.13 |
| 5 | 4.8 | 86.8 | 67.8 | 97.70 | 96.58 |
| 6 | 5.5 | 23.2 | 32.2 | 95.18 | 95.03 |

سلسیوس انجام شد. نتایج حاصل از آزمایش با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برازش شدند. معادلات ۷ و ۸ معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم را نشان می‌دهند.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{tq_e^2}{\frac{1}{k_2} + q_e t} \quad (8)$$

که در آن

q_t مقدار توریم جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_e مقدار توریم جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تعادل t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_1 و K_2 ثابت‌های نرخ واکنش بر حسب میلی‌گرم بر گرم دقیقه است.

شکل ۱۱ نشان دهنده مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم می‌باشند که معادله و پارامترهای آن در جدول ۶ آورده شده‌اند. نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها و مقایسه ضرایب تعیین (R^2) حاکی از آن است که بهترین مدل سینتیکی نسبت داده شده به داده‌ها، مدل

(F) از اثر مرتبه اول دو متغیر دیگر بیشتر بود. اثرات اصلی مرتبه دوم^۱ دو متغیر pH و یون Th^{4+} (مقدار $p\text{-value}_{pH} \leq 0.0001$ و غلظت یون Th^{4+} $p\text{-value}_{Th^{4+}} \leq 0.0016$) بر روی میزان جذب در مقایسه با اثرات مرتبه اول آنها (مقدار $p\text{-value}_{pH} \leq 0.1036$ و غلظت یون Th^{4+} $p\text{-value}_{Th^{4+}} \leq 0.8728$) بسیار بیشتر بود. بین دو متغیر pH و غلظت یون Th^{4+} و میزان جذب رابطه مستقیمی وجود داشت ($p\text{-value} \leq 0.0302$) که سبب ایجاد تفاوت مابین میزان جذب پیش‌بینی شده توسط مدل و میزان جذب در واقعیت می‌باشد.

۳-۴- شرایط بهینه جذب

به‌منظور دستیابی به شرایط بهینه ADS%، شش حالت بهینه توسط نرم‌افزار سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌ها واقعی برای بررسی صحت و اعتبار شرایط بهینه در نظر گرفته شدند. نتایج آزمایشگاهی با نتایج خروجی مدل مقایسه شدند (جدول ۵). مشاهده شد که حداکثر میزان جذب (۹۸/۰۱ درصد) در ۲۳/۲ میلی‌گرم در لیتر غلظت یون Th^{4+} ، pH = ۵/۷ و زمان تماس ۶۷/۸ دقیقه به دست آمد.

۳-۵- سینتیک جذب توریم (IV) جاذب PAN/Fe-ONPs/AMH

نرخ جذب یون Th^{4+} به‌طور متوسط برای جاذب PAN/Fe-ONPs/AMH با اندازه‌گیری یون Th^{4+} در فواصل مختلفی در شرایط بهینه، زمان تماس ۲۰ تا ۸۰ دقیقه و در دمای ۲۵ درجه

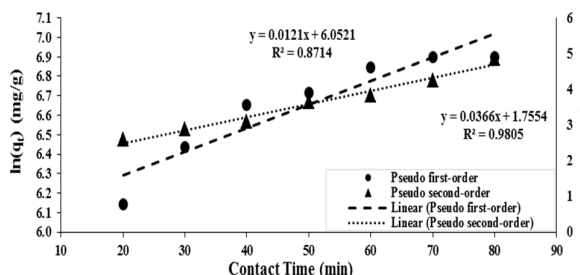


Fig. 11. Pseudo first and second-order plots of Th⁴⁺ onto PAN/Fe-ONPs/AMH

شکل ۱۱- سینتیک شبه مرتبه اول و دوم جذب توریم (IV)

¹ Second order effect

n^{-1} و k_f ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ بوده که به ترتیب به ظرفیت و به شدت جذب بستگی دارند. بر طبق ایزوترم لانگمیر، بیشترین ظرفیت جذب معادل با ۴۲۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. مطابق نتایج، داده‌ها به ایزوترم لانگمیر به‌خوبی و بهتر از ایزوترم فروندلیچ نسبت داده شده‌اند.

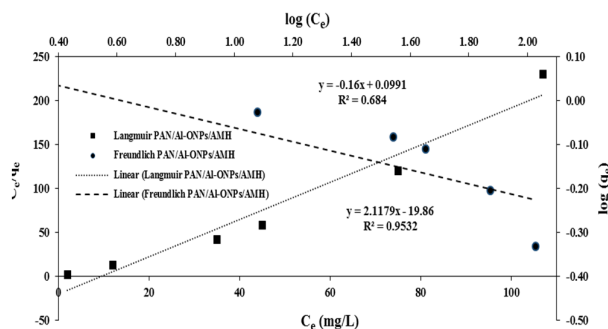


Fig. 12. Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption of Th^{4+}

شکل ۱۲- ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ برای جذب یون Th^{4+}

جدول ۷- پارامترهای ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ

Table 7. Equilibrium isotherm parameters of sorption of Th^{4+} at 25°C

| Models | Equation | q_e (mg/g) | k_1 (min^{-1}) | R^2 |
|------------|------------------|--------------|-----------------------|-------|
| Langmuir | $2.118x - 19.86$ | 472 | 1.07×10^{-4} | 0.95 |
| Freundlich | $-0.16x + 0.099$ | 1.3 | -6.3 | 0.68 |

جدول ۸ مقایسه بیشترین ظرفیت جذب (q_m , mg/g) کامپوزیت‌های مختلف در پژوهش‌های مختلف را نشان می‌دهد که مطابق آن، PAN/Fe-O_{NPs}/AMH از قابلیت خوبی در جذب یون Th^{4+} برخوردار است.

۳-۷- ترمودینامیک واکنش

پارامترهای ترمودینامیکی نقش اساسی و مهمی در فرایند جذب دارند و می‌توانند اطلاعات مهمی در ارتباط با سازوکار فرایند جذب و خودبه‌خودی بودن آن در اختیار قرار دهند. ΔG برابر است با

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

جدول ۶- پارامترهای معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم

Table 6. Pseudo first and second-order parameters

| Models | Equation | q_e (mg/g) | k_1 (min^{-1}) | R^2 |
|---------------------|------------------|--------------|----------------------|-------|
| Kinetic | | | | |
| Pseudo first-order | $0.012x + 6.052$ | 425 | 0.012 | 0.87 |
| Pseudo second-order | $0.037x + 1.755$ | 27 | 0.0279 | 0.98 |

سینتیکی شبه مرتبه دوم است. لذا واکنش جذب بین جاذب‌ها و یون Th^{4+} از نوع شیمیایی است.

۳-۶- مدل‌سازی هم‌دمای جذب تعادلی توریم

شکل ۱۲ ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ را برای جاذب PAN/Fe-O_{NPs}/AMH نشان می‌دهد. ثابت‌های ایزوترم و ضریب تعیین R^2 مطابق معادلات محاسبه شده و در جدول ۷ آورده شده‌اند. معادله لانگمیر که برای جذب تک لایه‌ای^۱ بر روی سطوح با سطوح متناهی و مشابه کاربرد دارد، مطابق معادله ۹ می‌باشد (Wu et al., 2012)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (9)$$

که در آن

q_m حداکثر ظرفیت جذب تک لایه‌ای برحسب میلی‌گرم بر گرم و k_L ثابت ایزوترم متناسب با انرژی آزاد جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است.

معادله فروندلیچ نیز به صورت معادله ۱۰ بیان می‌شود

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

که با لگاریتم گرفتن از طرفین تساوی به صورت معادله ۱۱ نوشته می‌شود

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (11)$$

که در این معادله

¹ Monolayer

جدول ۸- مقایسه ظرفیت جذب جاذب های مختلف در پژوهش های مشابه

Table 8. Comparison between the maximum adsorption capacity (q_m , mg/g) of various adsorbents

| No. | Adsorbent | q_m (mg/g) | Ion | References |
|-----|---|-----------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | Modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent | 249.4 | Th ⁴⁺ | (Dastbaz and Keshtkar, 2014b) |
| 2 | Modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent | 193.1 | U ⁶⁺ | (Dastbaz and Keshtkar, 2014b) |
| 3 | amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers | 263.45 | Pb ²⁺ | (Saeed et al., 2008) |
| 4 | PAN-TiO ₂ nanofiber adsorbent modified with aminopropyltriethoxysilane | 250 | Th ⁴⁺ | (Mokhtari and Keshtkar, 2016a) |
| 5 | CeO ₂ nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups | 272.3 | Pb ²⁺ | (Yari et al., 2015) |
| 6 | Aminated Polyacrylonitrile Fibers | 76.112 | Pb ²⁺ | (Deng et al., 2003) |
| 7 | ferroxane/polyacrylonitrile nanocomposite nanofibers adsorbent | 357.14 | Pb ²⁺ | (Moradi et al., 2017, 2018) |
| 8 | PAN/Fe-O _{NPs} /AMH | 472 | Th ⁴⁺ | This study |

مقدار مثبت ΔH با نتیجه به دست آمده از شکل ۱۳ همسو بوده و تأیید کننده گرماگیر بودن فرایند جذب است. تغییرات آنتروپی مثبت برای فرایند جذب توریم نشان دهنده افزایش بی نظمی در لایه مرزی جامد- محلول است. این در حالی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از بی نظمی و یا آزادی یون فلزی می‌کاهد. باید توجه نمود که مقدار مثبت ΔS ممکن است مربوط به آزاد شدن آب هیدراتاسیون در طول فرایند جذب باشد که باعث افزایش بی نظمی سیستم می‌شود. همچنین، مقدار منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) حاکی از آن است که فرایند جذب توریم، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه خودی است.

و معادله وانتروف مطابق معادله ۱۳ به دست می‌آید

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

که در آن، R ثابت گازها و برابر ۸/۳۱۴ ژول بر مول بر کلوین است. رسم $\ln K_d$ بر حسب معکوس دما، خط راستی با شیب مثبت نشان داد (شکل ۱۳). از روی شیب این خط و معادله وانتروف تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS)، و با استفاده از معادله ۱۲، تغییرات انرژی آزاد گیبس تعیین شد (جدول ۹).

جدول ۹- کمیت‌های ترمودینامیکی فرایند جذب توریم (IV) برای جاذب‌های PAN/Fe-O_{NPs}/AMH

Table 9. Thermodynamic parameters for adsorption of Th⁴⁺ by PAN/Fe-O_{NPs}/AMH

| Adsorbent | Temperature (K) | ΔG° (KJ/mol) | ΔH° (KJ/mol) | ΔS° (KJ/Kmol) |
|-----------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PAN/Fe-ONPs/AMH | 298 | -83.8 | 79.02 | 281.37 |
| | 303 | -85.2 | | |
| | 308 | -86.6 | | |
| | 313 | -88.0 | | |
| | 318 | -89.4 | | |

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش ارزیابی قابلیت جاذب PAN/Fe-O_{NPs}/AMH برای جذب ناپیوسته تک جزیی توریم از محلول‌های آبی و بررسی اثر عامل‌هایی چون pH اولیه محلول، غلظت اولیه توریم، زمان تماس و همچنین اثرات متقابل این عامل‌ها بر فرایند جذب توریم با استفاده از روش سطح پاسخ بر پایه طرح مرکب مرکزی و ارائه مدلی برای پیش‌بینی ظرفیت جذب جاذب بود. یافته‌ها بیان‌گر کارایی جاذب برای جذب یون‌های توریم از محلول‌های آبی است. ظرفیت جذب بیشینه پیش‌بینی شده توسط مدل بهینه (با مطلوبیت ۰/۹۸) در شرایط بهینه pH برابر با ۵/۷، غلظت اولیه ۲۳/۲ میلی‌گرم در لیتر یون توریم و زمان تماس ۶۷/۸ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، ۴۷۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمد. بررسی اثر دما بر روی فرایند جذب توریم نشان داد که فرایند جذب گرماگیر بوده و مقدار منفی انرژی آزاد گیبس بیان‌گر امکان‌پذیری و خودبه‌خودی بودن واکنش جذب بوده و منفی‌تر شدن آن با افزایش دما بیان‌گر این واقعیت است که در دماهای بالاتر، عملیات جذب آسان‌تر انجام خواهد شد. بازیابی جاذب به‌وسیله محلول ترکیبی نیتریک و کلریک اسید انجام و مشاهده شد که ظرفیت آن برای توریم بعد از ۵ چرخه جذب-واحد حدود ۷/۵ درصد کاهش می‌یابد، که نشان دهنده توانایی بالای PAN/Fe-O_{NPs}/AMH برای استفاده در فرایندهای صنعتی است.

۵- قدردانی

این پژوهش با کد پروژه PRI-C5-93-001 با حمایت مالی سازمان اتمی ایران انجام شد. نویسندگان از حمایت مالی انجام شده و در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی از این سازمان تقدیر و تشکر می‌کنند.

References

- Aydin, F. A. & Soylak, M. 2007. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. *Talanta*, 73, 134-141.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. & Escalera, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977.
- Broujeni, B. R., Nilchi, A., Hassani, A. & Saberi, R. 2018. Comparative adsorption study of Th⁴⁺ from aqueous solution by hydrothermally synthesized iron and aluminum oxide nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, doi: 1007/513762-018-1824-6.

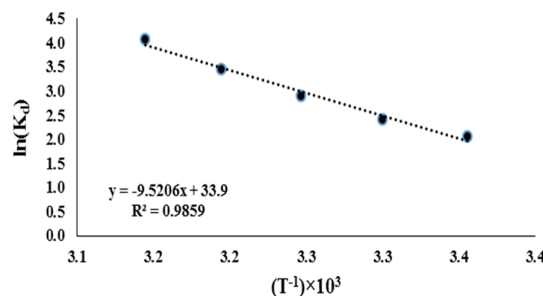


Fig. 13. Temperature dependence of the adsorption of Th⁴⁺ for PAN/Fe-O_{NPs}/AMH

شکل ۱۳- اثر دما بر جذب توریم برای جاذب های PAN/Fe-O_{NPs}/AMH

جدول ۱۰- نتایج واجذب برای محلول ۰/۱ مولار

Table 10. Desorption results in 0.1 M solution (%) on PAN/Fe-O_{NPs}/AMH loaded with Th⁴⁺ ion

| Agents | Desorption (%) |
|-----------------------|----------------|
| NaOH | 42 |
| NaCl | 61 |
| HCl | 88 |
| HNO ₃ | 90 |
| HNO ₃ /HCl | 92 |

۳-۸- بازیابی جاذب

برای بررسی قابلیت استفاده مجدد جاذب، ۵ چرخه جذب-واحد متوالی مورد آزمایش قرار گرفت (جدول ۱۰). آزمایش‌های جذب در شرایط بهینه متغیرها و برای زمان ۱۲ ساعت و برای ۵ محلول سدیم هیدروکسید، سدیم کلراید، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک و ترکیب اسید نیتریک و هیدروکلریک طراحی و اجرا شدند. ظرفیت جذب جاذب برای توریم بعد از پنج چرخه، حدود ۷/۵ درصد و از ۹۸ درصد به ۸۹ درصد کاهش یافت. کاهش نسبتاً کم ظرفیت جذب جاذب برای توریم در طول ۵ چرخه جذب-واحد نشان دهنده توانایی بالای جاذب برای استفاده در کاربردهای صنعتی است.

- Dastbaz, A. & Keshtkar, A. R. 2014a. Adsorption of Th⁴⁺, U⁶⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solution by a novel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent prepared by electrospinning. *Applied Surface Science*, 293, 336-344.
- Dastbaz, A. & Keshtkar, A. R. 2014b. Adsorption of Th⁴⁺, U⁶⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solution by a novel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent prepared by electrospinning. *Applied Surface Science*, 293, 336-344.
- Deng, S., Bai, R. & Chen, J. P. 2003. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal. *Langmuir*, 19, 5058-5064.
- Dietz, M. L., Horwitz, E. P., Sajdak, L. R. & Chiarizia, R. 2001. An improved extraction chromatographic resin for the separation of uranium from acidic nitrate media. *Talanta*, 54, 1173-1184.
- Douglas, C. M. 2009. *Design and analysis of experiments*, Wiley, NY.
- Guo, Z.-J., Yu, X.-M., Guo, F.-H. & Tao, Z.-Y. 2005. Th (IV) adsorption on alumina: effects of contact time, pH, ionic strength and phosphate. *Journal of Colloid and Interface science*, 288, 14-20.
- Höllriegel, V., Greiter, M., Giussani, A., Gerstmann, U., Michalke, B., Roth, P. & Oeh, U. 2007. Observation of changes in urinary excretion of thorium in humans following ingestion of a therapeutic soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 95, 149-160.
- Humelnicu, D., Drochioiu, G. & Popa, K. 2004. Bioaccumulation of thorium and uranyl ions on *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260, 291-293.
- Ilaiparaja, P., Deb, A. K. S., Sivasubramanian, K., Ponraju, D. & Venkatraman, B. 2013. Adsorption of uranium from aqueous solution by PAMAM dendron functionalized styrene divinylbenzene. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 155-166.
- Jain, V., Pandya, R., Pillai, S. & Shrivastav, P. 2006. Simultaneous preconcentration of uranium (VI) and thorium (IV) from aqueous solutions using a chelating calix [4] arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase. *Talanta*, 70, 257-266.
- Jiang, H., Wu, C., Zhang, A. & Yang, P. 1987. Structural characteristics of polyacrylonitrile (PAN) fibers during oxidative stabilization. *Composites Science and Technology*, 29, 33-44.
- Jung, Y., Kim, S., Park, S.-J. & Kim, J. M. 2008. Application of polymer-modified nanoporous silica to adsorbents of uranyl ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313, 162-166.
- Kampalanonwat, P. & Supaphol, P. 2010. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 3619-3627.
- Kuhu, A. 1972. *Electrochemistry of cleaner environments*, Plenum Press, New York.
- Langmuir, D. & Herman, J. S. 1980. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1753-1766.
- Lee, S., Kim, J., Ku, B.-C., Kim, J. & Joh, H.-I. 2012. Structural evolution of polyacrylonitrile fibers in stabilization and carbonization. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2, 275-282.
- Liu, J., Luo, M., Yuan, Z. & Ping, A. 2013. Synthesis, characterization, and application of titanate nanotubes for Th (IV) adsorption. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298, 1427-1434.
- Mohan, D. & Pittman JR, C. U. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
- Mokhtari, M. & Keshtkar, A. R. 2016a. Removal of Th (IV), Ni (II) and Fe (II) from aqueous solutions by a novel PAN-TiO₂ nanofiber adsorbent modified with aminopropyltriethoxysilane. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 4055-4076.
- Mokhtari, M. & Keshtkar, A. R. 2016b. Removal of Th (IV), Ni (II) and Fe (II) from aqueous solutions by a novel PAN-TiO₂ nanofiber adsorbent modified with aminopropyltriethoxysilane. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 4055-4076.

- Moradi, G., Dabirian, F., Mohammadi, P., Rajabi, L., Babaei, M. & Shiri, N. 2017. Electrospun fumarate ferroxane/polyacrylonitrile nanocomposite nanofibers adsorbent for lead removal from aqueous solution: characterization and process optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 182-196.
- Moradi, G., Dabirian, F., Mohammadi, P., Rajabi, L., Babaei, M. & Shiri, N. 2018. Electrospun fumarate ferroxane/polyacrylonitrile nanocomposite nanofibers adsorbent for lead removal from aqueous solution: Characterization and process optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 182-196.
- Nazari, K., Maragheh, M. G. & RAD, A. J. 2004. Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extractant. *Hydrometallurgy*, 71, 371-377.
- Nilchi, A., Dehaghan, T. S. & Garmarodi, S. R. 2013. Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles. *Desalination*, 321, 67-71.
- Nilchi, A., Saberi, R., Garmarodi, S. R. & Bagheri, A. 2012. Evaluation of PAN-based manganese dioxide composite for the sorptive removal of cesium-137 from aqueous solutions. *Applied Radiation and Isotopes*, 70, 369-374.
- Prasada Rao, T., Metilda, P. & Mary Gladis, J. 2006. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination: an overview. *Talanta*, 68, 1047-1064.
- Rahmati, A., Ghaemi, A. & Samadfam, M. 2012. Kinetic and thermodynamic studies of uranium (VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin. *Annals of Nuclear Energy*, 39, 42-48.
- Saeed, K., Haider, S., OH, T.-J. & Park, S.-Y. 2008. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. *Journal of Membrane Science*, 322, 400-405.
- Saifuddin, M. & Kumaran, P. 2000. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 43-53.
- Savvin, S. 1961. Analytical use of arsenazo III: determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta*, 8, 673-685.
- Trinh, T. K. & Kang, L.-S. 2010. Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation tests. *Environmental Engineering Research*, 15, 63-70.
- Vijayan, P., Dulera, I., Krishnani, P., Vaze, K., Basu, S. & Sinha, R. 2016. Overview of the thorium programme in India. Revol, J. P., Bourquin, M., Kad, Y., Lillestol, E., de Mestral, J.C. & Samec, K. (Eds) In: *Thorium Energy for the World*, Springer, Cham.
- Wu, Y., Kim, S.-Y., Tozawa, D., Ito, T., Tada, T., Hitomi, K., et al. 2012. Equilibrium and kinetic studies of selective adsorption and separation for strontium using DtBuCH18C6 loaded resin. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 49, 320-327.
- Yari, S., Abbasizadeh, S., Mousavi, S. E., Moghaddam, M. S. & Moghaddam, A. Z. 2015. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO₂ nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 159-171.
- Yari, S., Abbasizadeh, S., Mousavi, S. E., Moghaddam, M. S. & Moghaddam, A. Z. 2015. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO₂ nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 159-171.
- Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C. & Fong, H. 2014. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 49, 463-480.
- Zhou, F. L. & Gong, R. H. 2008. Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns. *Polymer International*, 57, 837-845.